

DESCOMPOSICIÓN DE METANOL SOBRE CARBONES ACTIVOS ÁCIDOS: PAPEL DEL OXÍGENO Y ESTUDIO CINÉTICO

*M. J. Valero-Romero, E.M. Calvo-Muñoz, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol,
T. Cordero¹*

*Universidad de Málaga, Departamento de Ingeniería Química, ETSII, Campus de
Teatinos s/n, 29071 Málaga.*

mjvalero@uma.es

Palabras clave: carbones activos ácidos, H_3PO_4 , metanol, centros redox

Introducción

En trabajos anteriores se ha observado que la activación de residuos lignocelulósicos con ácido fosfórico permite obtener carbones activos con un contenido relativamente alto de fósforo sobre su superficie. Este fósforo permanece unido de forma estable a la superficie de los carbones, proporcionándoles una elevada acidez superficial y resistencia a la oxidación, lo que les confiere una particular química superficial [1, 2]. Este hecho, unido al notable desarrollo de la estructura porosa hace que estos carbones activos sean adecuados para ser empleados como catalizadores ácidos. En este trabajo se analiza la conversión catalítica de metanol a di-metil éter (DME) sobre éste tipo de catalizadores ácidos carbonosos. Se ha estudiado el papel y el efecto del oxígeno en la química superficial y actividad catalítica del catalizador, así como la posible regeneración de éste. Además, se ha realizado un estudio cinético del proceso.

Experimental

El carbón activo fue preparado por activación química de hueso de aceituna con H_3PO_4 , con una relación de impregnación ácido/hueso 2/1, y a una temperatura de activación de 800 °C, en atmósfera de N_2 durante 2 horas, siguiendo el procedimiento detallado en trabajos previos [1, 2].

La reacción de deshidratación de metanol se realizó en fase gas, a presión atmosférica, en un reactor de lecho fijo de cuarzo (d.i. 4mm) situado en el interior de un horno eléctrico. En un experimento típico se emplearon 150 mg de catalizador (100-300 μm). Se ha analizado la conversión en estado estacionario en función de la temperatura (275-350 °C), la presión parcial de metanol (0.01-0.04 atm), la velocidad espacial (0.015-0.18 $\text{g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$) y la presencia de otros compuestos como vapor de agua (0-0.06 atm) y oxígeno (0-0.21 atm). Así mismo, se ha estudiado el estado transitorio de todos los experimentos hasta alcanzar el estado estacionario, así como distintos procedimientos y condiciones de regeneración del catalizador. Las concentraciones de reactivos y productos se siguieron por cromatografía de gases (490 micro-GC, equipado con las columnas PPQ, 5A molsieve y Wax, Agilent).

Resultados y Discusión

La formación de dimetil éter (DME), olefinas ligeras y formaldehído durante la reacción a temperatura programada de metanol (TPRS-MeOH) sobre el catalizador y el análisis de adsorción de piridina, 2,6-dimetilpiridina y NH_3 confirmaron la presencia de sitios activos ácidos y centros redox en el carbón estudiado. Los resultados de actividad indican que el carbón ácido preparado es activo para la conversión catalítica de metanol

en atmósfera de aire, obteniéndose una selectividad superior al 80 % hacia dimetil éter, a 350 °C, y una conversión de metanol del 60 % en las condiciones de operación analizadas. Por otro lado, los resultados obtenidos al utilizar distintas atmósferas de reacción (aire o helio) indican que el oxígeno juega un papel muy importante en la actividad catalítica de este tipo de materiales. En atmósfera de helio se observa una desactivación progresiva del catalizador que, sin embargo, no se produce cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de oxígeno. Los resultados anteriores junto con la caracterización de los carbones después de reacción, evidencian que la actividad del catalizador en presencia de oxígeno está relacionada con la presencia de los grupos superficiales de fósforo muy estables térmicamente. Estos complejos pueden producir la disociación de oxígeno molecular, creando un posible spillover de oxígeno sobre la superficie del carbón, donde la disponibilidad de un oxígeno lábil podría detener la formación de especies carbonosas que ocasiona la pérdida de actividad del catalizador en atmósfera inerte e incluso regenerar los centros activos de fósforo. Se ha estudiado la cinética de la descomposición de metanol. Se ha planteado un modelo cinético que considera que la reacción superficial se produce entre una molécula de metanol adsorbida y otra molécula de metanol en fase gas, mecanismo Elay-Rideal (SN_2), obteniéndose una energía de activación próxima a los 85 kJ/mol. La Figura 1 muestra los datos experimentales y predichos por el modelo propuesto, lo que explica la bondad del mismo.

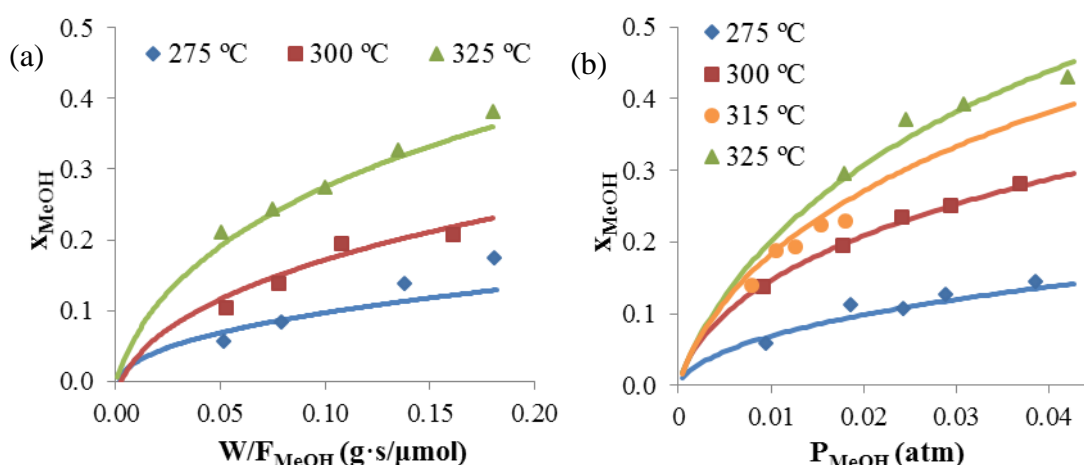


Figura 1. Conversión de metanol en el estado estacionario a diferentes temperaturas de reacción en función del tiempo espacial ($P_{MeOH} = 0.020$ atm) (a) y de la presión parcial de metanol ($W/F_{MeOH} = 0.10$ g·s/μmol) (b), en atmósfera de aire. (Símbolos: datos experimentales, líneas: datos calculados).

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación a la Junta de Andalucía (Proyecto F09-FQM-5156) y al MINECO (Proyecto CTQ-2012-36408). Universidad de Málaga, CEI Andalucía Tech. MJVR y EMCM al MINECO y MECD por la concesión de beca FPI y FPU, respectivamente

Referencias

- [1] Rosas JM, Bedia J, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Preparation of hemp-derived activated carbon monoliths. Adsorption of water vapor. *Ind Eng Chem Res* 2008;47(4):1288–96.
- [2] Bedia J., Barrionuevo R., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011; 103 (3-4, 5): 302-310.